

63841 E/31  
 DORNIER SYSTEM GMBH  
 16.01.81-DE-101210 (29.07.82) C25b-01/04  
 Hot steam electrolysis unit has concentric tubes - connected to upper and lower feed cavities in support body

DOSY 16.01.81  
 \*DE 3101-210

High temp. electrolysis of steam takes place in an outer cylindrical chamber vertically mounted on a support body and connected to an upper cavity in that body through which steam is supplied. The  $O_2$  produced by electrolysis passes through the solid electrolyte wall of the outer chamber into the surrounding anode space. From the top of a capillary tube mounted concentrically in the outer chamber the  $H_2$  and residual water vapour descend into a lower cavity in the support body, from which they are removed. A number of cylindrical electrolysis chambers are mounted on a common support body of extended form, with continuous superimposed bores forming the upper and lower inlet and outlet cavities.

#### ADVANTAGES

For apts. operating at about  $950^\circ C$ . Ceramic solders are not needed for materials such as zirconia or alumina, since materials of differing thermal expansions can be used for support body and electrolysis chamber, where a

E(31-A, 31-D) J(3-B2)

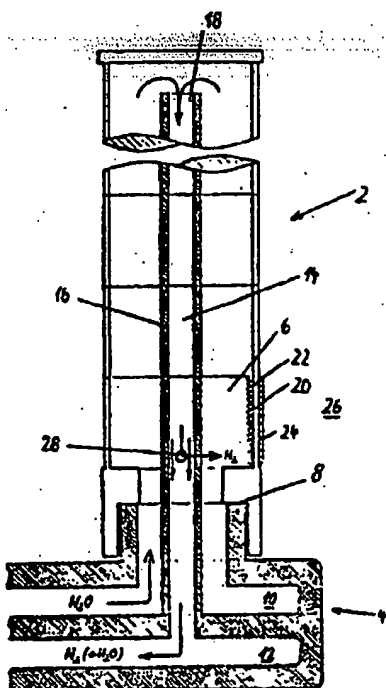
63841

019

ground surface seal is adequate.

#### DETAILS

A by-pass (28) takes some  $H_2$  from the central capillary into the cathode chamber (6) to prevent oxidn. (13p1480).



DE 3101210

BEST AVAILABLE COPY

⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 3101210 A1

⑤ Int. Cl. 3:  
C25B1/04

② Aktenzeichen:  
⑦ Anmeldetag:  
④ Offenlegungstag:

P 31 01 210.8-41  
16. 1. 81  
29. 7. 82

⑪ Anmelder:  
Dornier System GmbH, 7990 Friedrichshafen, DE

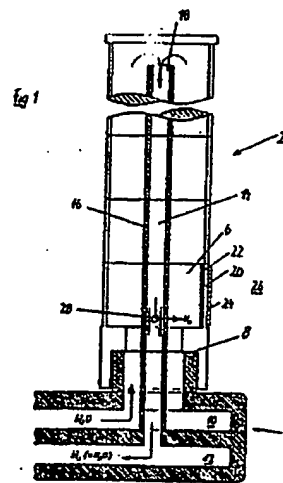
⑬ Erfinder:  
Schamm, Reinhold, Dipl.-Phys. Dr., 7758 Stetten, DE

DE 3101210 A1

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 »Gestaltung einer Moduleinheit nach dem Hochtemperatur-Dampf-Elektrolyse-Verfahren«

Gegenstand der Erfindung ist die Gestaltung eines Trägerkörpers und die Gasführung für als Zweikammerrohre ausgeführte Elektrolyseröhre, deren Bohrungskanal mit der oberen Kammer des Trägerkörpers in Verbindung steht und deren innerer Kanal mit der unteren Kammer des Trägerkörpers verbunden ist.  
(31 01 210)



DE 3101210 A1

18.01.81

3101210

DORNIER SYSTEM GMBH  
7990 Friedrichshafen

Reg. S 369

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Gasführung für als Zweikammerrohre gestaltete Elektrolyse-  
rohre, deren Bohrungskanal mit der oberen Kammer eines  
Trägerkörpers in Verbindung steht und deren Gasführungs-  
kapillare mit der unteren Kammer des Trägerkörpers verbunden  
ist, dadurch gekennzeichnet, daß in der oberen Kammer des  
Trägerkörpers (4) Wasserdampf zugeführt wird, der das  
Elektrolyserohr (2) im Bohrungskanal (Kathodenraum, 6)  
beaufschlagt und in diesem Kanal in Wasserstoff und Sauer-  
stoff zerlegt wird, wobei der Sauerstoff durch das Fest-  
elektrolytmaterial (20) des Elektrolyserohres (2) in den  
Umgebungsraum (Anodenraum, 26) transportiert wird und  
verbleibender Wasserstoff mit Wasserdampf in die Gas-  
führungskapillare (16) des Elektrolyserohres (2) gelangt,  
von wo er mittels der unteren Kammer (12) des Träger-  
körpers (4) abtransportiert wird.
2. Gasführung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
ein oder mehrere Bohrungen (28) in den Gasführungs-  
kapillaren (16) in Höhe der ersten Elektrolysezelle  
angeordnet sind.

16.01.81

3101210

3. Gasführung nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein keramischer oder metallischer Trägerkörper nach Art einer Schiene gestaltet ist, die in Längsrichtung zwei durchgehende Bohrungen aufweist, die von Querbohrungen durchdrungen werden.

18.01.91

3101210

DORNIER SYSTEM GMBH  
7990 Friedrichshafen

Reg. S 369

Gestaltung einer Moduleinheit nach dem Hochtemperatur-Dampf-  
Elektrolyse-Verfahren

Die Erfindung betrifft die Gestaltung des Trägerkörpers und die Gasführung für als Zweikammerrohre ausgeführte Elektrolyse-  
rohre, deren Bohrungskanal mit der oberen Kammer des Träger-  
körpers in Verbindung steht und deren innerer Kanal mit der  
unteren Kammer des Trägerkörpers verbunden ist.

Bei der Hochtemperatur-Dampf-Elektrolyse müssen eine Vielzahl  
von Zirkonoxid-Elektrolyserohren aus Gründen der Raumaus-  
nutzung im Hochtemperaturbereich der Anlage zu Moduleinheiten  
zusammengeschaltet werden.

Es ist bekannt, Elektrolyserohre auf einem Trägerkörper, der  
zugleich die Gaszu- und -abführung übernimmt, so anzuordnen,  
daß der Speisewasserdampf durch die untere Kammer und die  
Gasführungskapillare zum oberen, geschlossenen Ende des  
Elektrolyserohres geführt wird und dort nach unten umgelenkt  
wird. Auf dem weiteren Weg wird der Wasserdampf kontinuierlich

abgereichert und der Wasserstoff angereichert. In der oberen Kammer des Modulträgers wird der erzeugte Wasserstoff aus den Elektrolyserohren gesammelt und abgeführt.

An die Verbindungsstelle von Elektrolyserohr und Trägerkörper werden hohe Anforderungen hinsichtlich der mechanischen Stabilität bei Arbeitstemperaturen von ca. 950°C und absoluter Gasdichtigkeit gestellt. Geringste Lecks an dieser Stelle, an der die höchste Konzentration von Wasserstoff vorliegt, führen zur Rückreaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff und damit zur Wirkungsgradverminderung.

Als Hochtemperatur-Werkstoffe für den Trägerkörper stehen zur Auswahl:

Keramik, z.B. Aluminiumoxid oder Zirkonoxid, oder Metalle wie oxidationsbeständige austenitische Stähle.

Die Verwendung von Zirkonoxid hat den wesentlichen Vorteil, daß die Wärmeausdehnungen von Trägermaterial und Elektrolyserohr gleich sind. Es bleibt hier die Aufgabe, ein "Keramiklot" zu finden, das neben der Forderung nach Festigkeit und Dichtigkeit verschiedene andere, auf das Verfahren abgestimmte Eigenschaften aufweisen muß. Ein solches Lot für diesen Anwendungsfall ist derzeit nicht bekannt.

Nachteilig ist weiter, daß es für große Zirkonoxidbauteile bisher noch keine ausgereifte Herstellungstechnologie gibt,

18.01.81

3101210

wie sie beispielsweise für Aluminiumoxid verfügbar ist. Die Notwendigkeit von Stabilisierungszusätzen macht das Material sehr viel teurer und schwieriger in der Herstellung.

Soll jedoch anstelle von Zirkonoxid ein billigeres und möglicherweise einfacher verarbeitbares Material verwendet werden, so muß bei einer festen Verbindung zwischen Zirkonoxid-Elektrolyserohr und Trägerkörper die dabei auftretende Differenz in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten überwunden werden. Die Entwicklung einer solchen gasdichten, mechanisch stabilen, zyklisierbaren, bei ca. 1000°C einsetzbaren Keramik-Keramik oder Keramik-Metall-Verbindung ist nach bisherigem Wissensstand nicht gelungen.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, die bisherige Notwendigkeit einer Lotverbindung mit dem Elektrolyserohr zu umgehen und eine Lösung zu finden, bei der eine absolut gasdichte Verbindung unnötig wird, damit keine Notwendigkeit mehr besteht, Materialien mit gleichem thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu verwenden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der oberen Kammer des Trägerkörpers Wasserdampf zugeführt wird, der das Elektrolyserohr im Bohrungskanal (Kathodenraum) beaufschlagt und in diesem Kanal in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt wird, wobei der Sauerstoff durch das Festelektrolytmaterial des Elektrolyserohres in den Umgebungsraum (Anoden-

raum) transportiert wird und verbleibender Wasserstoff mit Wasserdampf in die Gasführungskapillare des Elektrolyserohres gelangt, von wo er mittels der unteren Kammer des Trägerkörpers abtransportiert wird.

Beim Gegenstand der Erfindung wird folglich der Weg des Gasstroms gegenüber den bisher bekannten Lösungen umgekehrt. Auf diese Weise liegt an der Verbindungsstelle Elektrolyserohr-Trägerkörper innen nur Wasserdampf an und außen Sauerstoff. Durch ein schwaches Druckgefälle wird gegebenenfalls ein Bruchteil des kathodenseitigen Speisewasserdampfes durch die Verbindungsstelle in Richtung Anodenraum gespült und so vermieden, daß Sauerstoff in den Kathodenraum eindringt. Dieser Wasserdampf reduziert im Anodenraum den Sauerstoffpartialdruck und verbessert damit den Elektrolysewirkungsgrad.

Die höchste Wasserstoffkonzentration liegt somit am oberen, dichten Ende des Elektrolyserohrs vor. Durch die Gasführungskapillare wird der Wasserstoff dem Sammelraum im Trägerkörper zugeführt. Eventuell sorgt ein abgestimmter Bypass in der Gasführungskapillare in Höhe der ersten Elektrolysezelle dafür, daß ein kleiner Teil des produzierten Wasserstoffs durch Diffusion dem Speisewasserdampf zugemischt wird, um so die metallische Kathodenschicht vor Oxidation zu bewahren und aktiv zu erhalten.

Die erfindungsgemäße Lösung gibt der Gestaltungsmöglichkeit der Verbindungsstelle große Freiheit. So ist es beispielsweise



möglich, eine Flächendichtung, eventuell mit duktiler Zwischenfolie (ebene Anordnung, Konus, Kugelschliff) zu verwenden oder aber das Elektrolyserohr durch mechanische Fixierung mittels Anpreßdruck zu befestigen. Eine Anpressung des Elektrolyserohrs auf dem Trägerkörper macht das Elektrolyserohr lageunabhängig; daher sind auch hängende oder waagrechte Anordnung möglich. Zudem wird die Ausfallwahrscheinlichkeit durch Undichtigkeiten des Elektrolyserohres erniedrigt.

Weiter kann die Verbindungsstelle nach Art eines Bajonettverschlusses oder als Spalt- oder Labyrinthdichtung (Verschraubung) gestaltet sein.

Auf diese Weise wird eine lösbare Verbindung geschaffen, die zudem den großen Vorteil der Austauschbarkeit einzelner defekter Elektrolyserohre ermöglicht, während bei Hochtemperatur-Verklebungen in der Regel ganze Module ausgetauscht werden müssen.

Die Verbindungsart von Elektrolyserohr und Trägerkörper ermöglicht es, Materialien einzusetzen, deren Ausdehnungskoeffizient von dem des Zirkonoxid erheblich abweicht. Insbesondere wird es möglich, direkt am Elektrolyserohr auf einen metallischen Werkstoff überzugehen, d. h. für Arbeitstemperaturen bis ca. 950°C kann der Trägerkörper einschließlich der Gasführungskapillaren in einer hochtemperaturbeständigen Superlegierung (z.B. INCOLOY 800 H) gefertigt werden. Gegenüber Keramik ergeben sich folgende Vorteile:

- Verfügbarkeit und wesentlich einfachere und billigere Herstellbarkeit
- als elektrischer Anschluß des Elektrolyserohres kann der metallische Trägerkörper benutzt werden, während ein keramischer Träger erst leitfähig beschichtet werden muß
- verbesserte rekuperative Wärmetauschereigenschaften.

Sollte es notwendig sein, die Arbeitstemperatur des Elektrolyse-Verfahrens zur Verbesserung des Wirkungsgrades noch zu erhöhen, so kann die genannte Verfahrensweise auch auf keramischen Materialien wie Aluminiumoxid angewandt werden. Die genannten Vorteile bleiben erhalten.

Bei einer Ausgestaltung kann der Trägerkörper für die zu einem Modul verschalteten Elektrolyserohres aus zwei runden Hohlkammern bestehen, die gegeneinander gasdicht zusammengefügt sind.

Vorteilhafterweise verwendet man jedoch eine Schiene mit zwei übereinander angeordneten, am Ende geschlossenen Kanälen, was zu einer linearen Anordnung der Elektrolyserohre führt. Diese Bauweise vereinfacht insbesondere die Herstellung eines keramischen Trägerkörpers, da eine solche Schiene extrudierbar und somit in jeder geeigneten Länge herstellbar ist.

Eine große Elektrolyseanlage mit optimaler Raumausnutzung entsteht dann durch Parallelschalten zahlreicher solcher

Modulschienen.

Weitere Vorteile, Merkmale und Anwendungsmöglichkeiten der Erfindung ergeben sich aus den Figuren, die nachfolgend beschrieben sind.

Fig. 1 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Trägerkörpers mit Elektrolyserohr und

Fig. 2 den prinzipiellen Aufbau eines Elektrolysemoduls und die Andeutung der Erweiterung zur einer Elektrolyseanlage.

In Fig. 1 ist ein Elektrolyserohr 2 gezeichnet, das sich auf einem Trägerkörper 4 befindet. Das Elektrolyserohr 2 weist einen Bohrungskanal 6 (Kathodenraum) auf und ist an der Verbindungsstelle 8 (die beispielsweise in Form einer geschliffenen Flächendichtung ausgeführt ist) auf den Trägerkörper 4 aufgesetzt. Im Trägerkörper 4 befindet sich eine obere Kammer 10 und eine untere Kammer 12; diese steht über die Bohrung 14 einer Gasführungskapillaren 16 und der Öffnung 18 an ihrem oberen Ende mit dem Bohrungskanal 6 des Elektrolyserohrs 2 in Verbindung. Das Elektrolyserohr 2 ist an seinem oberen Ende mittels eines Deckels abgedichtet.

Die Gasführung geschieht nun auf folgende Weise:

In der oberen Kammer 10 des Trägerkörpers 4 wird Wasserdampf ( $H_2O$ ) zugeführt. Dieser Wasserdampf strömt in den Bohrungskanal 6 des Elektrolyserohrs 2 und wird in diesem Kanal in

Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt, wobei der Sauerstoff mittels elektrischer Energie durch das Festelektrolytmaterial 20 des Elektrolyserohrs 2 (Kathode 22, Anode 24) in den Umgebungsraum 26 (Anodenraum) transportiert wird und verbleibender Wasserstoff mit Wasserdampf gelangt in den inneren Kanal 14 der Gasführungskapillare 16, von wo er mittels der unteren Kammer 12 des Trägerkörpers 4 abtransportiert wird.

Falls notwendig, kann wie in der Zeichnung ausgeführt, in der Gasführungskapillare in Höhe der ersten Elektrolysezelle eine Bohrung (Bypass) 28 mit abgestimmtem Durchmesser angebracht sein, aus der ein kleiner Bruchteil des produzierten Wasserstoffs in den Bohrungskanal 6 des Elektrolyserohrs 2 überdiffundieren kann. Er schützt dort die Kathode vor Oxidation.

In Fig. 2 ist die prinzipielle Ausführung eines Elektrolysemoduls gezeigt, wobei der Trägerkörper 4 für die Elektrolyserohre 2 in Form einer Schiene gestaltet ist. Die Gasführung geschieht wie für Fig. 1 beschrieben. Die Verbindungsstellen 8 Elektrolyserohr - Trägerkörper können nach einer der Möglichkeiten ausgeführt sein, die oben beschrieben wurden.

- 11 -  
Leerseite

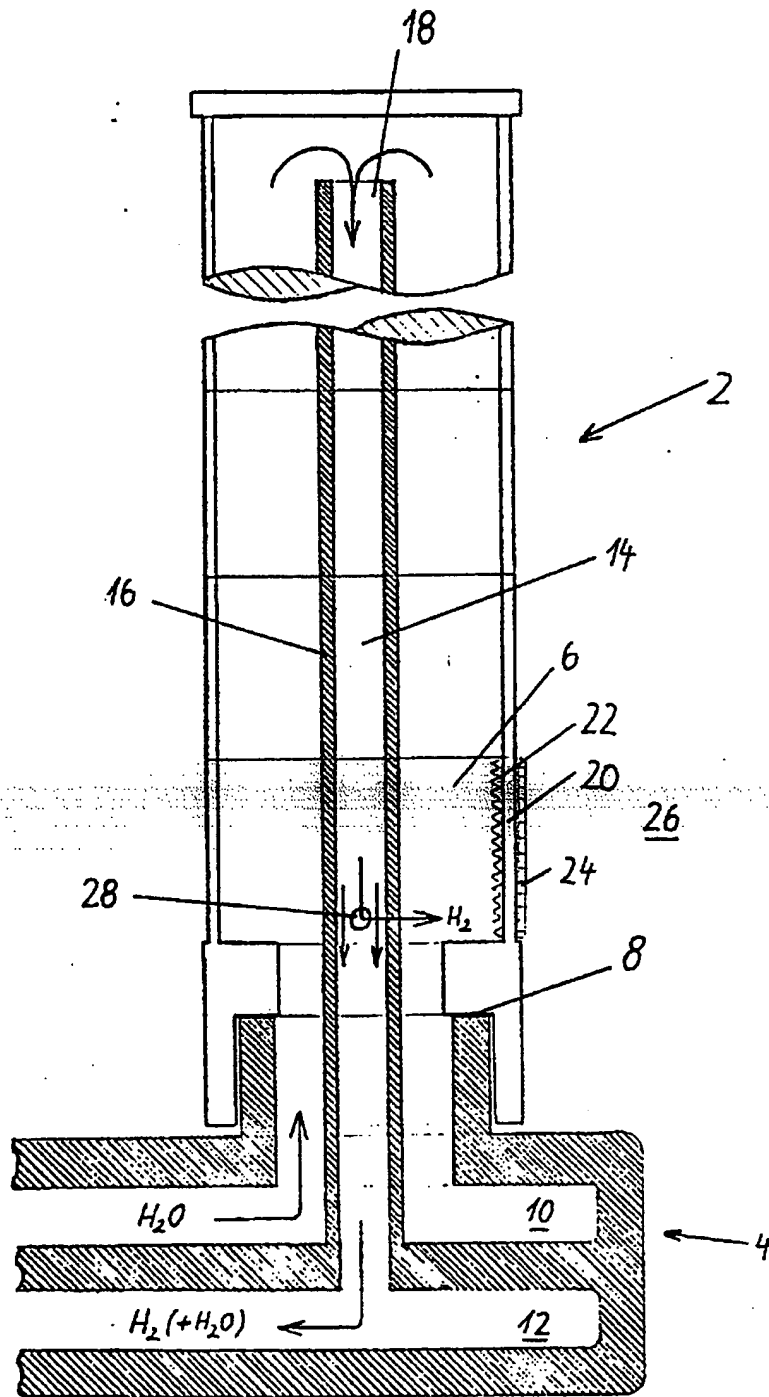
1. Die folgenden Aussagen sind als Wahr (W) oder Falsch (F) zu bewerten. (4 Punkte)  
a) Die Funktion  $f(x) = x^2 + 1$  ist eine bijektive Abbildung von  $\mathbb{R}$  nach  $\mathbb{R}$ . (F)  
b) Die Funktion  $f(x) = x^2 + 1$  ist eine bijektive Abbildung von  $\mathbb{R}$  nach  $\mathbb{R}^+$ . (W)  
c) Die Funktion  $f(x) = x^2 + 1$  ist eine bijektive Abbildung von  $\mathbb{R}^+$  nach  $\mathbb{R}^+$ . (W)  
d) Die Funktion  $f(x) = x^2 + 1$  ist eine bijektive Abbildung von  $\mathbb{R}^+$  nach  $\mathbb{R}$ . (F)

180181  
- 13 -

Nummer:  
Int. Cl.<sup>3</sup>:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

3101210  
C25B 1/04  
16. Januar 1981  
29. Juli 1982

Fig. 1

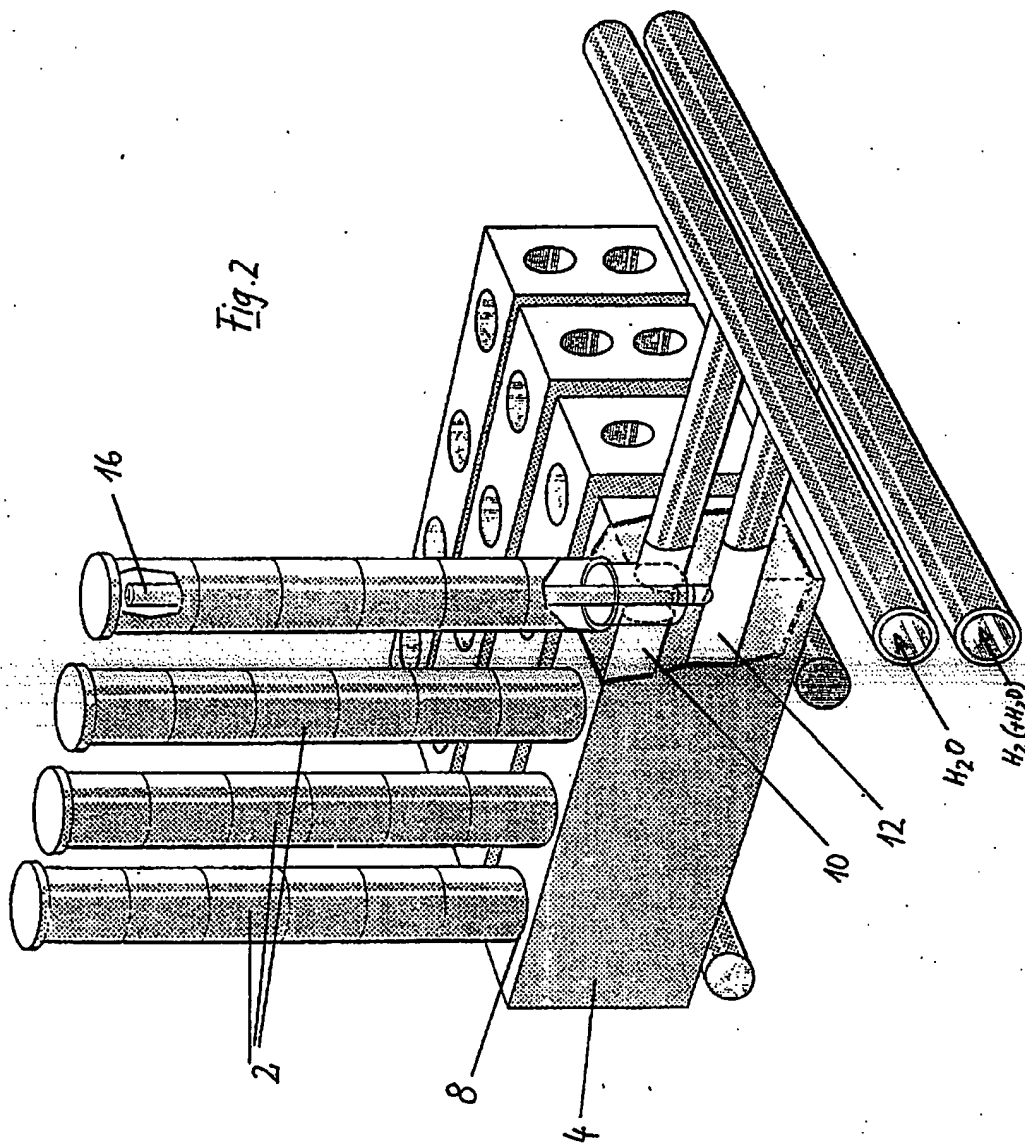


18016

-12-

3101210

Fig. 2



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**